

## PHOSPHORUS AND NITROGEN MODIFIED FLAME-RETARDANT EPOXY RESIN COMPOSITION, PREPREG AND LAMINATE

Publication number: JP2002284850

Publication date: 2002-10-03

Inventor: IKEMOTO KENICHI

Applicant: SANKO CO INC

Classification:

- international: C08J5/24; C08G59/50; C08J5/24;  
C08G59/00; (IPC1-7): C08G59/50;  
C08J5/24; C08L63/00

- european:

Application number: JP20010087863 20010326

Priority number(s): JP20010087863 20010326

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2002284850

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phosphorus and nitrogen-containing epoxy resin which excels in heat resistance without containing halogens and moisture resistance and can impart flame retardance, and a prepreg and a laminate which use the epoxy resin. SOLUTION: The phosphorus and nitrogen modified flame-retardant epoxy resin composition is a reaction product of an epoxy resin with an organic phosphorus compound to be represented by a compound of formula (I) [wherein A is a phenyl group or an -N<group; when A is a phenyl group, s is 1-4 and t is 4, and when A is an -N<group, s is 1-6 and t is 6; X is represented by formula (II) ; and R<1>-R<3> are each hydrogen, a 1-4C alkyl group, a cycloalkyl group or a phenyl group]. The prepreg and the laminate use this epoxy resin.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-284850

(P2002-284850A)

(43)公開日 平成14年10月3日(2002.10.3)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 8 G 59/50		C 0 8 G 59/50	4 F 0 7 2
C 0 8 J 5/24	C F C	C 0 8 J 5/24	C F C 4 J 0 3 6
// C 0 8 L 63:00		C 0 8 L 63:00	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-87863(P2001-87863)

(22)出願日 平成13年3月26日(2001.3.26)

(71)出願人 391052574

三光株式会社

福岡県久留米市通町8番地の16

(72)発明者 池本 憲一

大阪府茨木市五日市1丁目10番24号 三光  
株式会社内

(74)代理人 100065385

弁理士 山下 稔平

Fターム(参考) 4F072 AA07 AD27 AD28 AC03 AL11  
AL12

4J036 AA01 AD08 AF06 DC03 DC04  
DC45 DD07 JA08 JA11

(54)【発明の名称】 りん及び窒素変性難燃エポキシ樹脂組成物、プリプレグ及び積層板

(57)【要約】

【課題】 ハロゲンを含まず耐熱性、耐湿性に優れ、難燃性を付与することができるりん及び窒素含有エポキシ樹脂、該エポキシ樹脂を用いたプリプレグ及び積層板を提供することにある。

【解決手段】 エポキシ樹脂と、式(I)の化合物

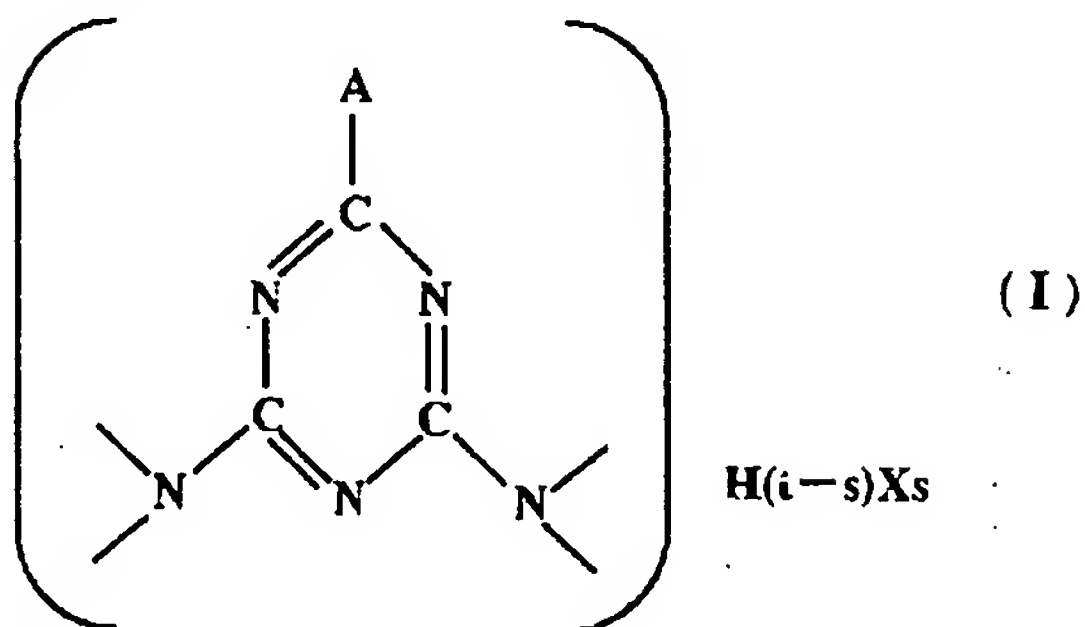
【化1】



(式中、Aはフェニル基又は-N<基であり、Aがフェニル基である場合は、sは1~4、tは4、Aが-N<である場合は、sは1~6、tは6であり、Xは式(I)であり、R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>は水素、炭素数1~4のアルキル基、シクロアルキル基又はフェニル基)で示される有機りん化合物との反応生成物であるりん及び窒素変性難燃性エポキシ樹脂組成物、該エポキシ樹脂を用いたプリプレグ及び積層板。

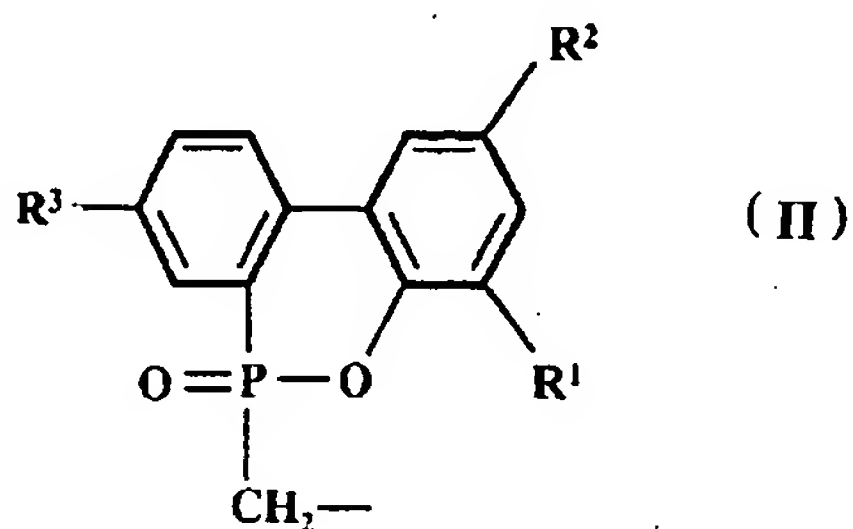
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂と、一般式（I）の化合物  
【化1】



【式中、Aはフェニル基又は-N<基であり、Aがフェニル基である場合は、sは1～4の整数、tは4であり、Aが-N<である場合は、sは1～6の整数、tは6であり、またXは一般式（II）

【化2】



（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ水素、炭素数1～4のアルキル基、シクロアルキル基又はフェニル基を示す）で示される有機リン化合物との反応生成物であることを特徴とするりん及び窒素変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 エポキシ樹脂がビスフェノールA型エポキシ樹脂又はノボラック型エポキシ樹脂である請求項1に記載のりん及び窒素変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載のりん及び窒素変性難燃性エポキシ樹脂を基材に含浸させて得られることを特徴とするプリプレグ。

【請求項4】 請求項3に記載のプリプレグを一枚以上重ねて、加熱加圧してなることを特徴とする積層板。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エポキシ樹脂、りん及び窒素含有化合物及び硬化剤を含有するりん及び窒素変性難燃性エポキシ樹脂組成物及び該エポキシ樹脂を用いたプリプレグ、積層板に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、エポキシ樹脂を難燃化する方法として、難燃剤として、主に、有機ハロゲン化合物が使用されている。特に、電気特性を維持するために、テトラ

ブロムビスフェノールAをエポキシ樹脂と反応させる方法で難燃処理されている。また、その難燃性向上のための相乗剤として、三酸化アンチモンが必須である。

【0003】また、リン系難燃剤として、赤リンやリン酸エステルや縮合リン酸エステルを使用している方法もある。

【0004】しかしこれら、ハロゲンや三酸化アンチモンを含有する高分子化合物は、それらの使用目的を終えた後では、一般に焼却処理されている。その際、人体に有害な臭化水素ガスやホスフィンガスやポリ臭素化されたダイオキシン類を発生したりすることが知られており、環境への影響も指摘されつつある。

【0005】また、ハロゲンを含有しないリン酸エステルや縮合リン酸エステルを使用したエポキシ樹脂は、特開平10-265654号公報に記載されているが、電子部品に利用使用とした場合、耐湿性テストにおいて、加水分解が起こり易く、エポキシ樹脂の物性低下が著しいことが知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記のような問題点を解決することにより、ハロゲンや赤リンを含まずに、エポキシ樹脂の物性を低下させないで、良好な難燃性を有するエポキシ樹脂を提供することにある。

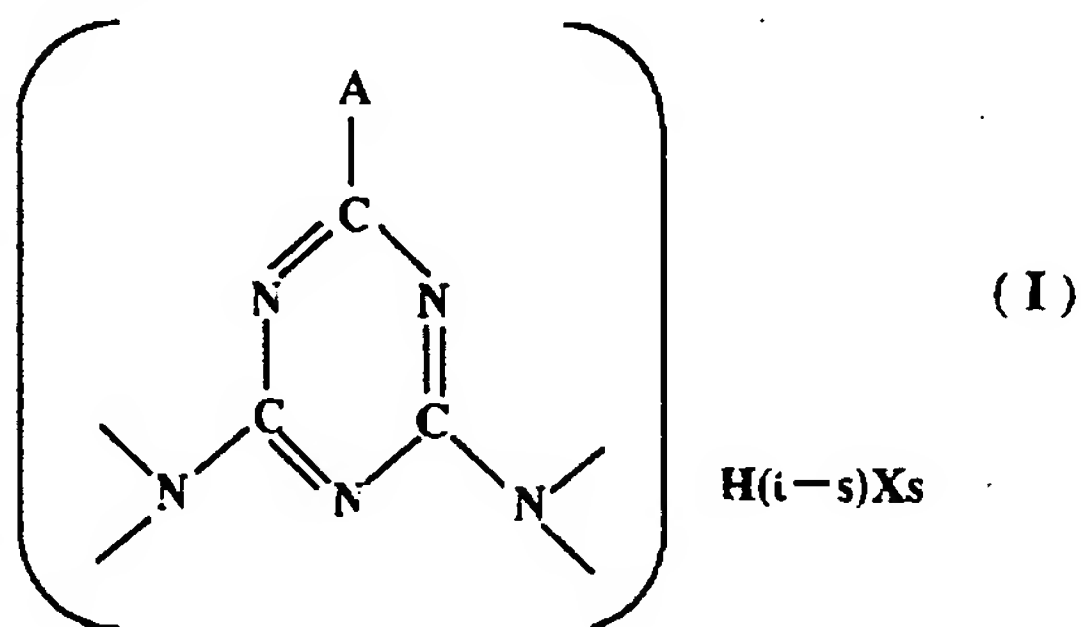
【0007】本発明の別の目的は、焼却処理されたとしても、上記のようなダイオキシン類或いは赤リンを使用した樹脂によって発生するホスゲンを全く発生しないエポキシ樹脂及び該エポキシ樹脂を使用したプリプレグ及び積層板を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に従って、エポキシ樹脂と、一般式（I）の化合物

【0009】

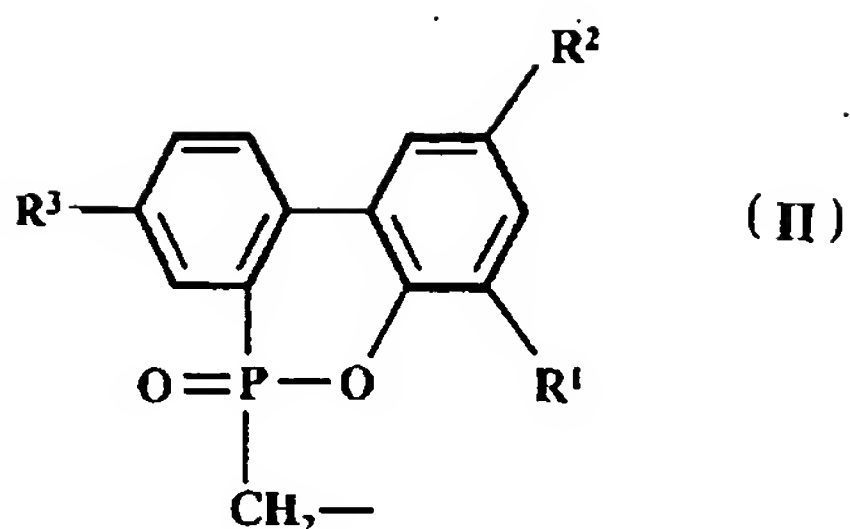
【化3】



【式中、Aはフェニル基又は-N<基であり、Aがフェニル基である場合は、sは1～4の整数、tは4であり、Aが-N<である場合は、sは1～6の整数、tは6であり、またXは一般式（II）

【0010】

【化4】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ水素、炭素数1～4のアルキル基、シクロアルキル基又はフェニル基を示す)で示される有機リン化合物との反応生成物であることを特徴とするりん及び窒素変性難燃性エポキシ樹脂組成物が提供される。

【0011】また、本発明に従って、上記りん及び窒素変性難燃性エポキシ樹脂組成物を用いたプリプレグ及び積層体が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0013】本発明は、エポキシ樹脂のエポキシ基と式(I)で表されるりん及び窒素含有化合物の第一アミン基と反応させて得られる新規のりん及び窒素含有エポキシ樹脂である。

【0014】本発明で得られる樹脂は、各種の合成樹脂成型物に耐熱性、難燃性を付与し、成型物としての性能を向上させることができる。

【0015】本発明に用いられるりん及び窒素含有化合物は、特公昭59-6318号公報及び特公昭58-1531号公報にその製造方法が開示され、更に、特開昭53-5253号公報ではポフェニレンエーテルに、特開昭53-5249号公報ではホリアミド樹脂に、特公昭55-9436号公報ではポリカーボネート樹脂に難燃性を付与できる化合物として、開示されている。

【0016】しかし、エポキシ樹脂への記載はなく、我々は鋭意検討を重ねた結果、ハロゲンを含まずに耐熱

性、耐湿性に優れ、難燃性を付与したエポキシ樹脂組成物を提供することが可能となった。

【0017】本発明で得られるりん及び窒素含有エポキシ樹脂は、ベンゾグアナミン又はメラミンに有機リン化合物を反応させ、官能基を持つ式(I)で表されるリン化合物としたのち、エポキシ基と反応させりん含量0.1～5重量%窒素含量0.1～5重量%のりん及び窒素を含むエポキシ樹脂である。

【0018】すなわち、このリン及び窒素変性エポキシ樹脂組成物は、100重量部のエポキシ樹脂あたり1～100重量部の式(I)の化合物、好ましくは10～50重量部の式(I)の化合物を含有してなるものである。その際、エポキシ樹脂及び式(I)で表されるりん及び窒素含有化合物に硬化剤を加えてもよいが、式(I)で表される化合物自身にも、第一アミノ基の存在により、ある程度の硬化剤としての機能も付与している。

【0019】硬化剤を加える場合は、エポキシ樹脂に対して1～20重量部、好ましくは2～10重量部である。また、本発明の主旨からも、ハロゲン化合物は含まないことが好ましい。

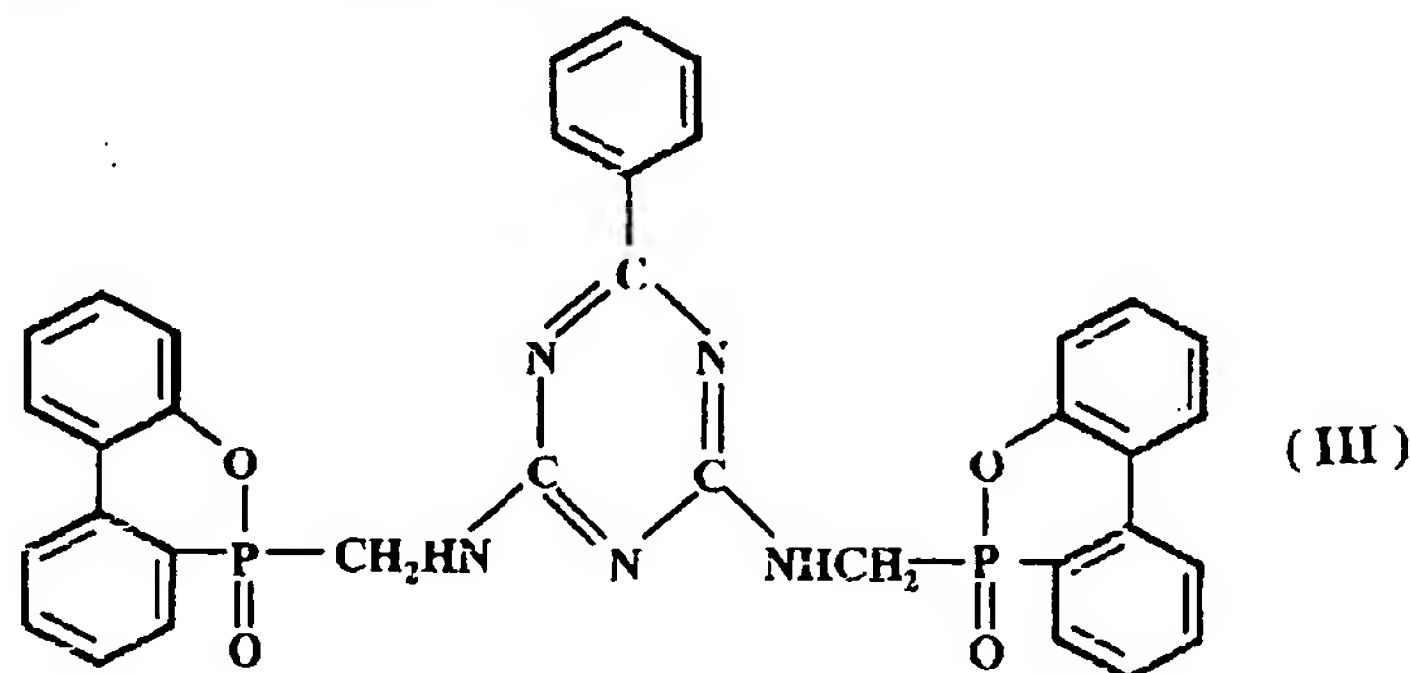
【0020】更に、このりん及び窒素含有変性エポキシ樹脂は硬化促進剤を含有することが好ましい。

【0021】難燃性を付与するためには、このりん及び窒素含有変性エポキシ樹脂は0.1～10重量%のりんを含有し、好ましくは0.5～5重量%の範囲である。また、難燃性に付与する窒素の含有量は、この化合物の化学構造式から必然的に生じてくるものである。その量は0.1～10重量%の窒素を含有し、好ましくは0.5～5重量%の範囲である。

【0022】このりん及び窒素含有変性エポキシ樹脂の具体的な構造式を下記に示すが、これに限られるものではない。

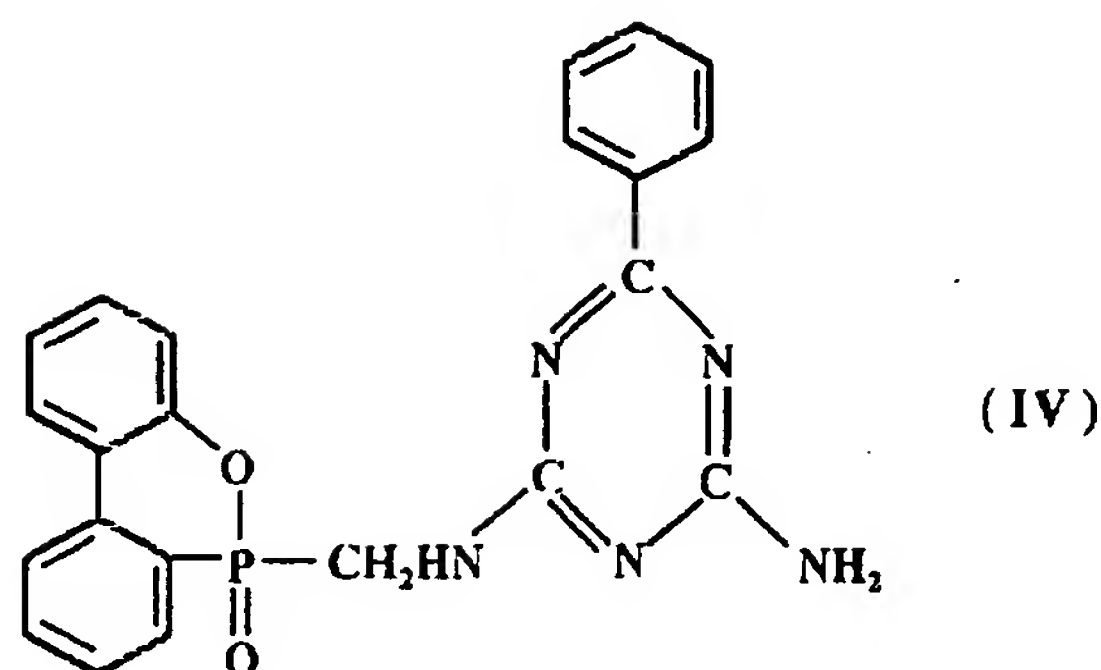
【0023】

【化5】



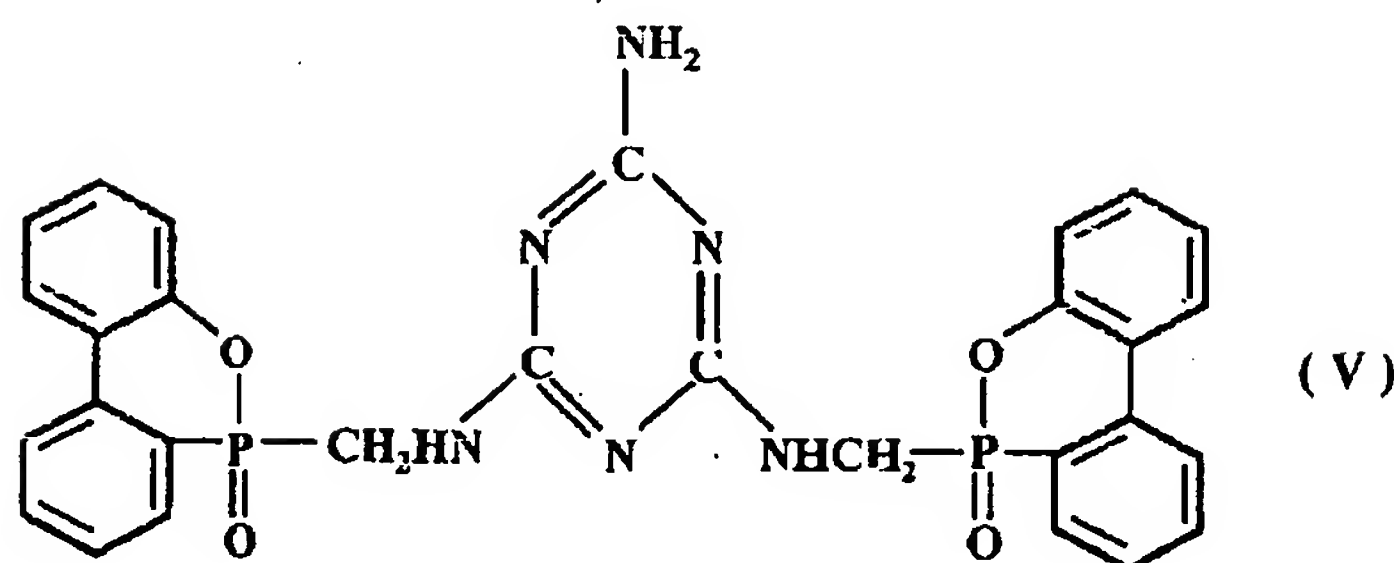
【0024】

【化6】



【0025】

【化7】



【0026】これらのりん及び窒素含有変性エポキシ樹脂は一種又は二種以上からなる混合物の状態で使用される。

【0027】本発明におけるりん及び窒素含有変性エポキシ樹脂の製造において、式(III)～式(V)等で表される化合物とエポキシ樹脂、硬化剤、反応促進剤を従来方法通りに使用することができる。

【0028】本発明に使用するポリエポキシド化合物は、1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物が用いられるが、エポキシ等量が100～4000のものが好ましく、特に150～500のものが好ましい。エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、多価アルコールのポリグリシジルエーテル等が挙げられる。これらの樹脂は特に制限はないが、常温で液体のビスフェノールA型エポキシ樹脂及びノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。例えば、エポコート828(油化シェルエポキシ社 商品名)等が挙げられる。

【0029】本発明に用いられる硬化剤としては、アミン系化合物、酸無水物系化合物及びアミド系化合物フェノール系化合物等が挙げられる。

【0030】その具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジシアンジアミド、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、フェノールノボラック及びこれらの変性物、イミダゾール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは

単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0031】本発明に用いられる硬化促進剤としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、2-(ジアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、オクチル酸スズ等の金属化合物等が挙げられる。

【0032】本発明によるエポキシ樹脂の製造は、無溶媒中でも、溶媒中でも実施することができる。

【0033】溶媒中で使用する場合は、非プロトン系極性溶媒が好ましく、具体的には、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジアルキルエーテル及びグリコールエーテル等であり、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン及びメチルエチルケトン等のケトン類であり、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン及びベンゼン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類である。好ましくは、メチルエチルケトン及びメトキシプロパノール等である。

【0034】このようにして得られるエポキシ樹脂組成物は、好ましくはガラス布又はガラス繊維で強化される。また、充填剤、例えば無機充填剤としてシリカ、タルク、石灰粉末、酸化アルミニウム水和物、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等を充填することができる。

【0035】このようにして得られた本発明によるエポキシ樹脂組成物は、アブリゲ、電子部品のプリント配



線板の銅箔又は積層体、封止材料、成型材料、塗料及び接着剤としても利用できる。

【0036】

【実施例】以下に、具体的な実施例を挙げてより詳細に本発明を説明する。

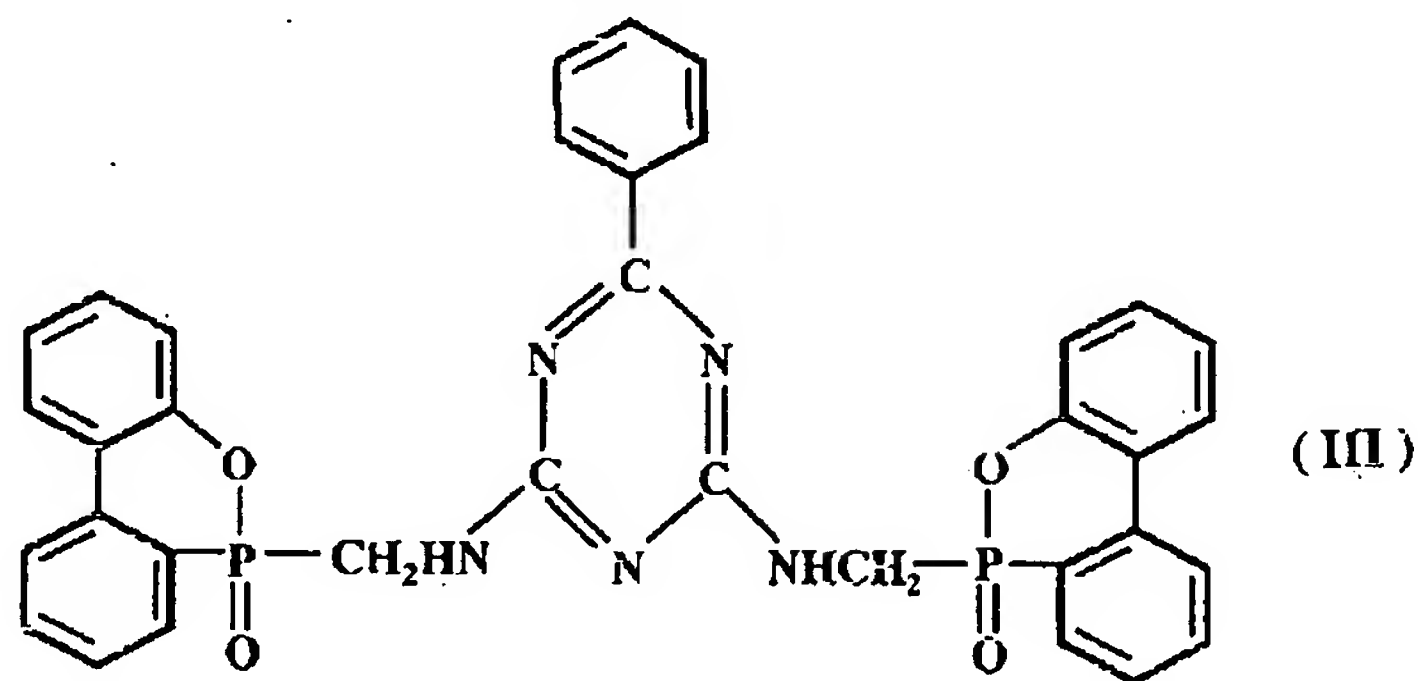
【0037】(実施例1) 1リットルのフラスコに一般式(III)で表されるりん及び窒素含有化合物2, 4-ビス{[6H-ジベンゾ<c, e>(1, 2)-オキサフォスフォリン-6-イル]-メチルアミノ}-6-フェニル-1, 3, 5-トリアジン100g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート828 油化シ

ェルエポキシ社製) 380g、ジシアンジアミド19g、ベンジルジメチルアミン0.9gを仕込み、150℃で1時間加熱した。

【0038】更に、その液状物を2mmのスペーサをした鉄板で挟み、30Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で170℃で70分間加熱して、硬化物を得た。得られた樹脂は、2.0重量%のリンと、1.9重量%の窒素を含有するものであった。

【0039】

【化8】



【0040】(実施例2) 1リットルのフラスコに一般式(IV)で表されるりん及び窒素含有化合物2-アミノ-4-{[6H-ジベンゾ<c, e>(1, 2)-オキサフォスフォリン-6-イル]-メチルアミノ}-6-フェニル-1, 3, 5-トリアジン100g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート828 油化シ

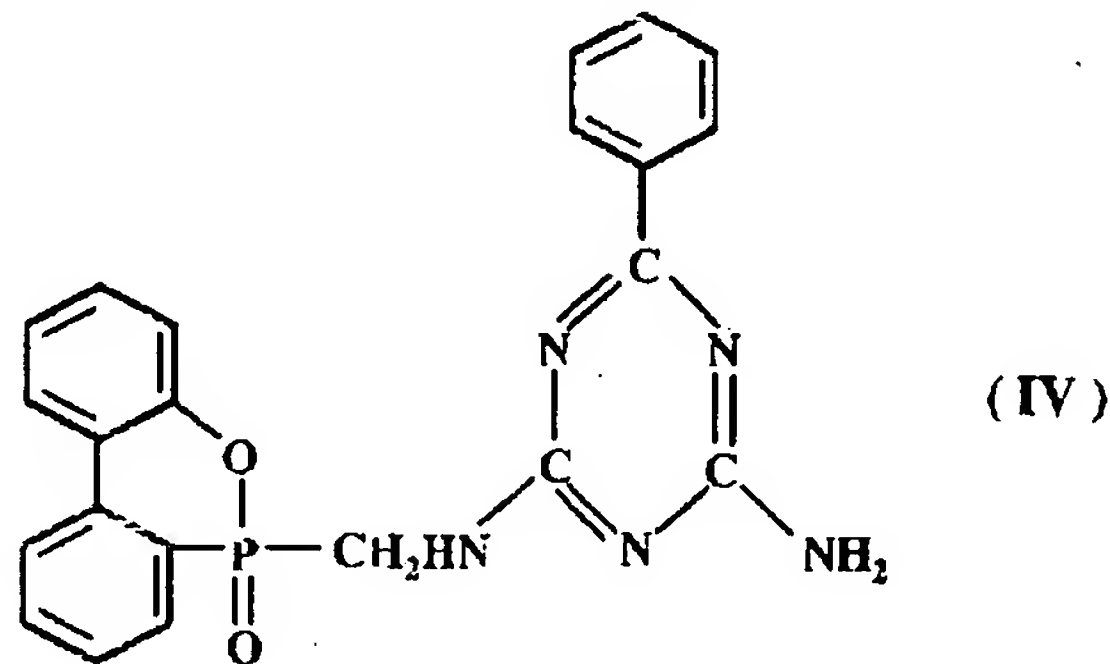
ェルエポキシ社製) 273g、ジシアンジアミド1

3.6g、ベンジルジメチルアミン0.7gを仕込み、150℃で1時間加熱した。

【0041】更に、その液状物を2mmのスペーサをした鉄板で挟み、30Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で170℃で70分間加熱して、目的の硬化物を得た。得られた樹脂は、2.0重量%のリンと、4.5重量%の窒素を含有するものであった。

【0042】

【化9】



【0043】(実施例3) 一般式(III)及び一般式(IV)をそれぞれ、70重量%、30重量%含有する混合物の100gとビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート828 油化シ

ェルエポキシ社製) 347g、ジシアンジアミド17.9g、ベンジルジメチルアミン0.9gを仕込み、150℃で1時間加熱した。

は、2.0重量%のリンと、2.8重量%の窒素を含有するものであった。

【0045】(実施例4) 1リットルのフラスコに一般式(V)で表されるりん及び窒素含有化合物6-アミノ-2, 4-ビス{[6H-ジベンゾ<c, e>(1, 2)-オキサフォスフォリン-6-イル]-メチルアミノ}-1, 3, 5-トリアジン100g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート828 油化シ

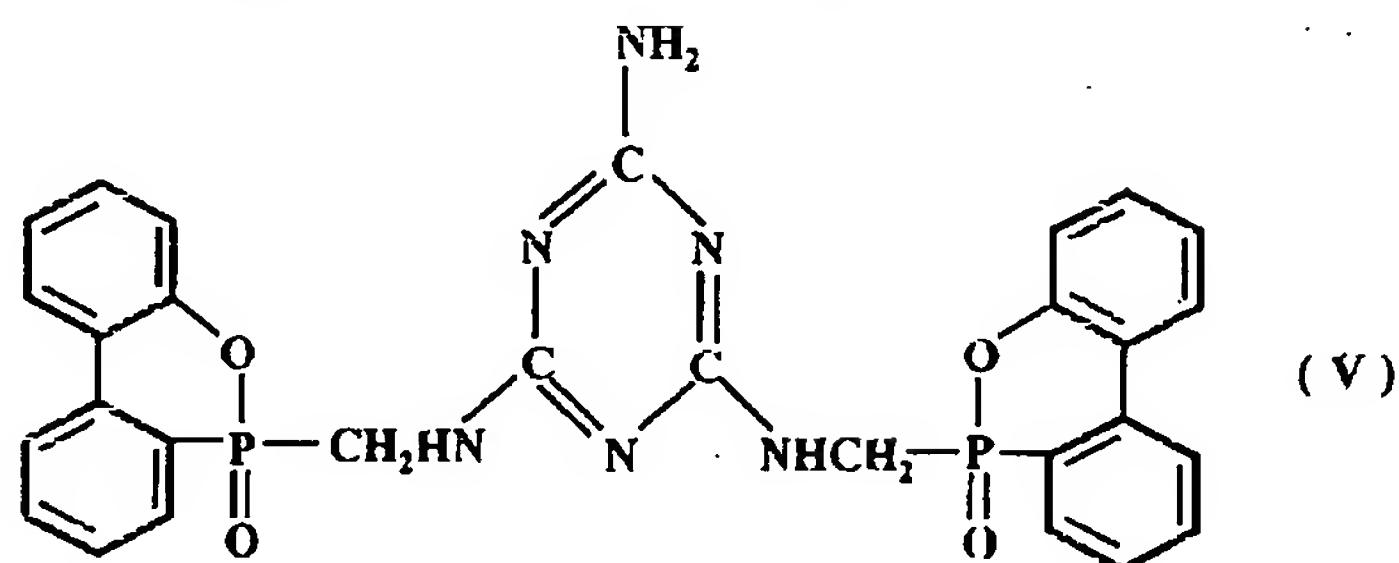
ェルエポキシ社製) 431g、ジシアンジアミド21.5g、

ベンジルジメチルアミン1.1gを仕込み、150℃で1時間加熱した。その液状物を2mmのスペーサをした鉄板で挟み、30Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で170℃で70

分間加熱して、目的の硬化物を得た。

【0046】

【化10】



【0047】(実施例5) 1リットルのフラスコに一般式(III)で表される化合物130g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート828 油化シェルエポキシ社製)500g、ジシアンジアミド25g、ベンジルジメチルアミン1.3g、N,N-ジメチルホルムアミド80g、メチルエチルケトン300gを仕込み、70℃で4時間攪拌したのち、冷却し、エポキシ樹脂ワニスを得た。ガラス織布に繰り返し塗布し、含浸させ、170℃で乾燥して、プリプレグを製造した。

【0048】このものを、8枚重ね合わせ、170℃で40Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で70分間加熱、加圧して、目的のガラスエポキシ積層板を得た。

【0049】(比較例1) 1リットルのフラスコにビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート828油化シェルエポキシ社製)500g、ジシアンジアミド20g、ベンジルジメチルアミン1.0gを仕込み、150℃で1時間加熱した。

【0050】更に、その液状物を2mmのスペーサをした鉄板で挟み、30Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で170℃で70分間加熱して、目的の硬化物を得た。

【0051】上記の方法で得られた樹脂板の耐熱性及び半田耐熱性を評価した。結果を表1に示す。

【0052】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
一般式(III)	100					
一般式(IV)		100				
一般式(V)			100			
一般式(III)(IV)混合物				100		
一般式(III)					130	
ビスフェノールA型 エポキシ樹脂	380	273	347	431	500	500
リン成分	2.0%	2.0%	2.0%	2.0%	2.0%	-
窒素成分	1.9%	4.5%	2.8%	2.7%	2.0%	-
耐熱性試験(UL94) *1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	評価 不可
半田耐熱性 *2	異常 なし	異常 なし	異常 なし	異常 なし	異常 なし	フクレ ハガレ

\*1: UL94 難燃性試験に準じて測定

\*2: JIS-C6486 に準じて測定

【0053】

【発明の効果】上述したように、本発明の式(I)で示される化合物とエポキシ樹脂とを反応させて得られるりん及び窒素含有エポキシ樹脂は、ハロゲンを含まず耐熱

性、耐湿性に優れ、難燃性を付与することができ、該エポキシ樹脂を用いたプリプレグ及び積層板を提供することが可能となった。